Письма в ЖЭТФ, том 43, вып. 6, стр. 290 – 292 *25 марта 1986 г.*

СИЛЫ ВЗАИМНОГО ЗАРЯЖЕНИЯ В КОЛЛЕКТИВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Л.К.Григорьева, Н.С.Лидоренко, Э.Л.Нагаев, С.П.Чижик,

Из-за размерной зависимости плотности уровней между высокодисперсными частицами возникают силы, обусловленные их заряжением относительно друг друга.

В работе будут рассмотрены специфические силы взаимного заряжения, возникающие между высокодисперсными частицами вследствие размерной зависимости плотности их электронных уровней. Эта зависимость приводит к зависимости фермиевской энергии частиц от их радиусов. Если среда, в которой они находятся, имеет конечную электропроводность σ, то между частицами должен возникнуть обмен электронами, стремящийся выравнять их электрохимические потенциалы. Появление на частицах зарядов, естественно, должно привести к электростатическому взаимодействию между ними. Оно отличается от обычного кулоновского тем, что заряд на каждой частице зависит от взаимного положения частиц и их геометрии. Поэтому сила взаимодействия между частицами зависит от расстояния r между ними по более сложному закону, чем r^{-2}, но убывает с ростом расстояния значительно медленнее сил Ван-дер-Ваальса. Далее, эти силы взаимодействия, по существу, носят кооперативный характер, так как силу, действующую на данную частицу, нельзя представить суммой бинарных взаимодействий с каждой из остальных частиц по отдельности.

Вообще говоря, поскольку заряд частицы изменяется при ее движении, при очень малой проводимости среды он может не успевать за своим термодинамически-равновесным значением для заданной конфигурации частиц. Заряд адиабатически следует за конфигурацией, если характерные времена движения частиц малы по сравнению с максвелловским временем релаксации $\epsilon/4\pi\sigma$ (ϵ – диэлектрическая проницаемость среды).

Проанализируем, прежде всего, причины и характер зависимости фермиевской энергии частицы радиуса L от ее размера. Из феноменологических соображений можно ожидать, что размерно-зависящий сдвиг фермиевской энергии $\mu_1(L) = c(n)(a/L)\mu_0(n)$, где μ_0 – фермиевская энергия при той же концентрации носителей в образце бесконечных размеров, a – постоянная решетки. Константа $c(n)$ устанавливается из микроскопического расчета. Основные причины появления μ_1 две: 1) квантование энергии электронов в областях конечного размера, 2) возмущения, вносимые поверхностью в распределение электрического заряда по кристаллу, а следовательно, и в его кулоновскую энергию. Здесь мы ограничимся первым из этих факторов.

Влияние пространственного квантования на плотность уровней $g(E)$ было исследовано до сих пор лишь для квадратичного закона дисперсии [1,2], что соответствует малым n. Ниже будет приведено выражение, которое удалось получить для $g(E)$ при произвольных n в предположении простого косинусоидального закона дисперсии для электронов

$$E(\mathrm{k}) = 2B(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \qquad (1)$$

при граничном условии, требующем обращения в нуль электронной волновой функции на поверхности образца. Оно получено с использованием интегрального представления для δ-функции и формулы Эйлера – Маклорена:

$$g(E) = g_0(E) + g_1(E) \qquad (2)$$

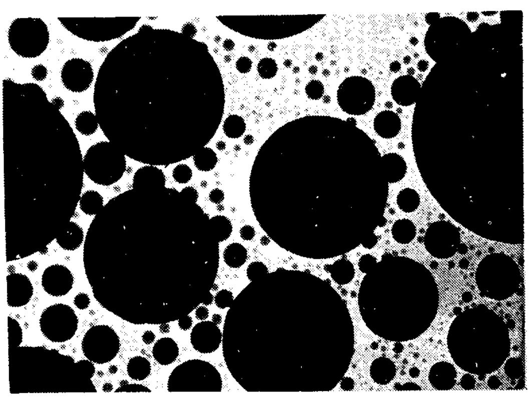
$$g_1(E) = \frac{S}{2V}\, g_0(E) - \frac{S}{4\pi^2 a^2 |B|} \sum_{(\pm)} K\left[1 - \left(\frac{1}{2} \pm \frac{E}{4|B|}\right)^2\right]^{1/2} \theta\left[1 - \left(\frac{1}{2} \pm \frac{E}{4|B|}\right)^2\right],$$

$$g_0(E) = \frac{V}{2\pi |B| a^3} \int_{-\infty}^{\infty} dt J_0^3(t) \exp\left(\frac{itE}{2|B|}\right), \qquad (3)$$

где $g_0 \sim V$ – плотность уровней без учета поверхности, V – объем кристалла, S – площадь его поверхности, J_0 – функция Бесселя, K – полный эллиптический интеграл первого рода, θ – функция единичного скачка. Интеграл в (3) протабулирован в [3]. Размерный сдвиг химпотенциала дается выражением

$$\mu_1 = \frac{1}{g_0(\mu_0)} \int_{-6|B|}^{\mu_0} g_1(E)dE. \qquad (4)$$

Из (2) – (4) следует, что μ_1, положителен при малых n, но меняет знак при половинном заполнении зоны. Таким образом, знак заряда частиц меньшего радиуса относительно частиц бóльшего радиуса зависит от заполнения зоны проводимости.



Электронномикроскопический снимок частиц свинца на углеродной подложке ($\times 4 \cdot 10^5$)

Чтобы проиллюстрировать кооперативный характер рассматриваемого взаимодействия и его некулоновскую зависимость от расстояния, напишем термодинамически-равновесное выражение для силы электростатического взаимодействия между частицами 1 и 2 в системе, состоящей из трех частиц при расстояниях между ними r_{12}, r_{23}, r_{13}, значительно превышающих L_1, L_2, L_3:

$$F_{12} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r_{12}^2}, \quad q_2 = \frac{a\epsilon c(n)\mu_0}{e}[(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \kappa_{13} + \kappa_{12} - \kappa_{23}) + \qquad (5)$$

$$+ (\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_1 - \kappa_{12} + \kappa_{13} - \kappa_{23})]\,(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3 + \lambda_3\lambda_1 - 2\lambda_1\kappa_{23} - 2\lambda_2\kappa_{13} - 2\lambda_3\kappa_{12})^{-1}$$

и т.д., где $\lambda_i = L_i^{-1}$, $\kappa_{ij} = r_{ij}^{-1}$. Из (5) следует, что при $L_2 = L_3 \neq L_1$ между частицами 1 и 2 существует притяжение, пропорциональное $(L_1 - L_2)^2$, а при $L_1 = L_2 \neq L_3$ – отталкивание, пропорциональное $(L_1 - L_3)^2$. Если бы частицы 3 не было, то частицы 1 и 2 вообще не взаимодействовали бы друг с другом силами взаимного заряжения.

В пользу существования сил взаимного заряжения между металлическими частицами свидетельствуют экспериментальные результаты [4], согласно которым между высокодисперсными частицами Ag существует притяжение аномально сильное по сравнению с обычным Ван-дер-Ваальсовым, но его нет между частицами углерода. С их существованием согласуются и приводимые ниже электрографические снимки частиц олова с $L \sim 100$ Å, осажденных на углеродной подложке при $T = 350$ К. Как видно из этих снимков, более крупные частицы разделены облаками более мелких частиц, что можно объяснить противоположными знаками их взаимного заряжения (рисунок).

Теоретическое и экспериментальное доказательство существования сил взаимного заряжения важно и для практики: их использование позволяет сепарировать высокодисперсные частицы по размерам, прикладывая к их системе внешнее электрическое поле. Наоборот, их элиминирование путем уменьшения разброса частиц по размерам позволяет повысить стабильность высокодисперсных систем относительно коагуляции.

Авторы признательны Ю.М.Кагану и М.А.Анисимову за обсуждение работы.

Литература

1. *Balian R., Bloch C.* Ann. Phys., 1970, 60, 401.
2. *Нагаев Э.Л.* ФТТ, 1983, 25, 1439.
3. *Изюмов Ю.А., Медведев М.В.* Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями. М.: Наука, 1970.
4. *Schmidt-Ott A., Schurtenberger P., Siegman H.* Phys. Rev. Lett., 1980, 45, 1284.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт тока

Поступила в редакцию
31 января 1986 г.